

A NIKKEL HATÁSÁNAK TERMODINAMIKAI ÉS METALLURGIAI VIZSGÁLATA A VASBAN OLDOTT KÉN AKTIVITÁSÁRA

DR. SZÜCS LÁSZLÓ

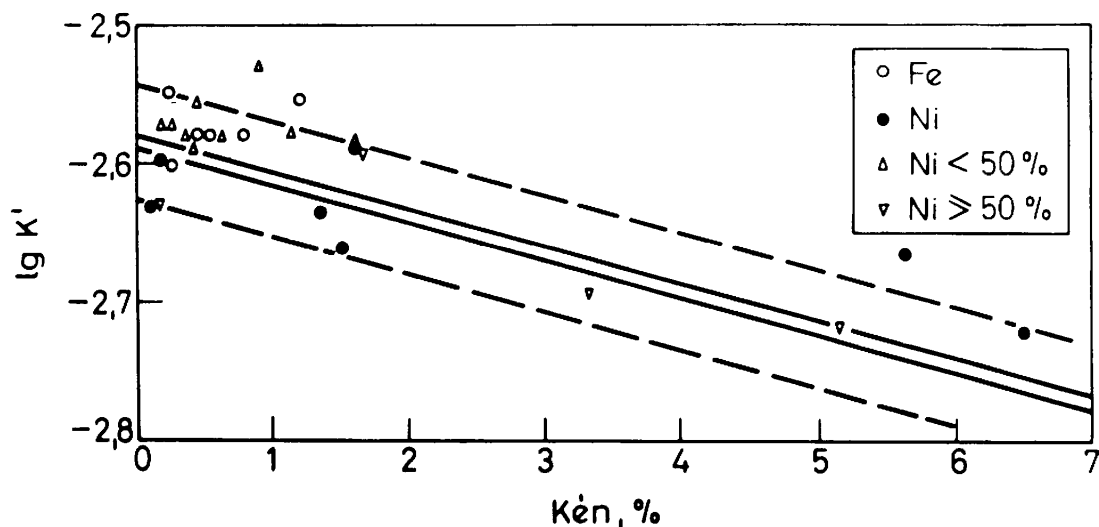
(Közlésre érkezett: 1978. december 20.)

A metallurgiai szakirodalom még nem döntötte el egyértelműen, hogy a nikkeles acélok kéntelenítése amiatt okoz-e különleges feladatot, mert a nikkel csökkenti a kén aktivitását, avagy ennek egyéb oka van, például ez ideig még fel nem derített kinetikai gátlás.

J. A. Cordier és J. Chipman [1] a Ni-tartalmú vas kénaktivitását vizsgálva azt állapították meg, hogy a *kén aktivitása független a vas Ni-tartalmától*. Kutatásaik eredményét az 1. ábra szemlélteti. Ezen, a

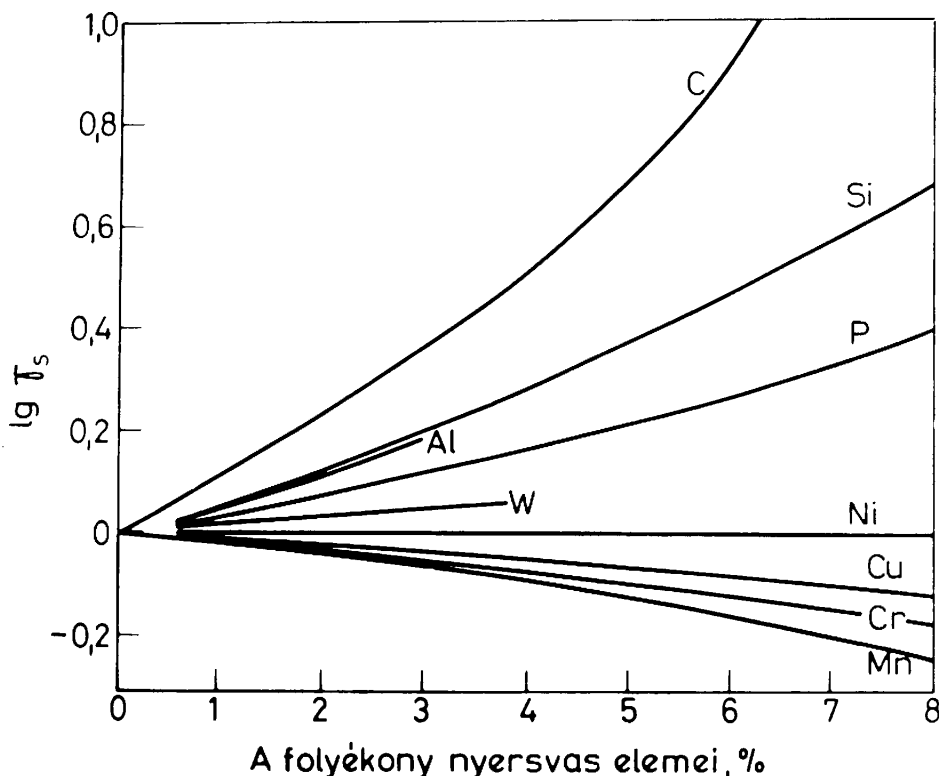


reakció egyensúlyi állandójának logaritmusára és az oldott kén összefüggése van feltüntetve. Az A és B jelű egyenesek a tiszta vasra korábban [2] kapott eredményeket tüntetik fel. A szaggatott vonalak közötti sáv a mérési hibahatárokon belüli összefüggés területe.



1. ábra. A $\text{H}_{2,\text{g}} + [\text{S}] = \text{H}_2\text{S}_{,\text{g}}$ reakció egyensúlyi állandójának logaritmusára Fe-Ni ötvözetekben 1600 °C-on [1]

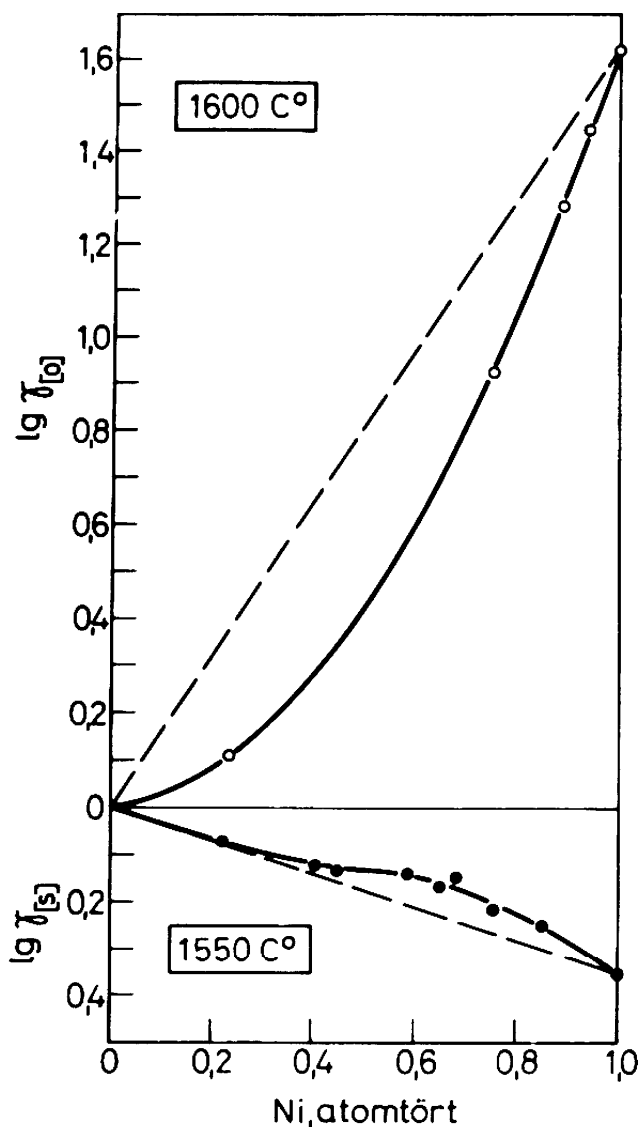
A diagramról valóban az olvasható le, hogy a különböző nikkelkoncentráció *nem* befolyásolja az összefüggést jellemző pontok helyzetét. A kén aktivitási együtthatója tehát független a Ni-tartalomtól és adott hőmérsékleten csupán a kéntartalom függvénye, amint azt a 2. ábra mutatja.



2. ábra. Vasban oldott elemek hatása a kén aktivitási koefficiensére [2]

Amíg Cordier és Chipman 1955-ben egyértelműen állapítják meg, hogy a Ni nincs hatással a vasban oldott kén aktivitására, addig Alcock és Richardson vizsgálati eredményét összegző, 1958-ban leközölt 3. ábra [3] azt bizonyítja, hogy a Ni-koncentráció növekedésével a háromalkotós rendszerben *csökken* a kén aktivitási együtthatójának értéke. 1960-ban C. B. Alcock és L. L. Cheng is tettek közzé olyan diagramot [4], amely a nikkelnek a kénaktivitásra csökkentő hatását bizonyítja. Diagramjukat a 4. ábra szemlélteti. Az összefüggés 1540 °C-ra érvényes, azaz ezen a hőmérsékleten mérték az összefüggést.

Leitner és Plöckinger [5], az Alcock–Cheng-féle összefüggésnek a Cordier–Chipman-féle összefüggéstől való eltérését azzal magyarázzák, hogy Alcock és társa alacsonyabb hőmérsékleten dolgozott, nevezetesen 1540 °C-on, amíg Cordier és Chipman 1600 °C-os kísérlet alapján mondotta ki, hogy a Ni nincs hatással a vas kénaktivitására. Ez az indok ma már korrekcióra szorul, mert Chipman, Shiro Banya-val közös, későbbi kutatásai (amelyek ugyancsak a nikkel hatástalan voltát igazolták) 1550 °C-on végrehajtott kísérletekkel folytak le, tehát gyakorlatilag az Alcock-féle vizsgálattal azonos hőmérsékleten.

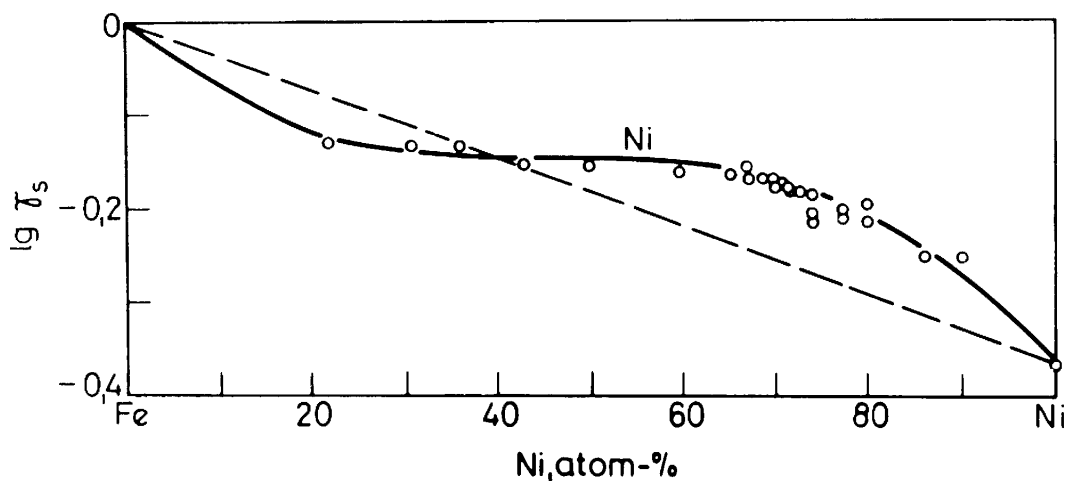


3. ábra. Az oxigén és kén relatív aktivitási koefficiense vas- és nikkelötvözetekben [3]
(O oxigén 1600 °C-on, S kén 1550 °C-on)

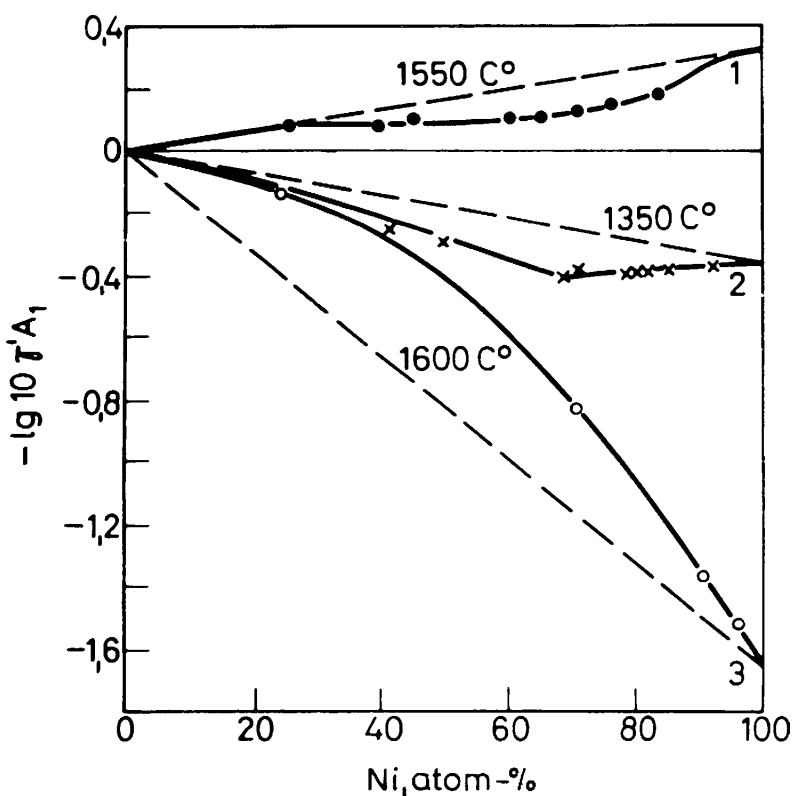
A 4. ábra görbéjének lefutása azt bizonyítja, hogy a *Ni-tartalom növekedésével csökken* a kén aktivitási együtthatójának értéke, a csökkenés azonban nem lineáris. Kb. 20 atomszázalék Ni-tartalomig rohamos, azután a csökkenés mértéke lényegesen kisebb. A gyakorlati ötvözetek zöme 20 atomszázalék Ni-koncentrációig tartalmaz Ni-t, tehát a kénaktivitást befolyásoló hatás 20 atomszázalék Ni-tartalomig bír nagyobb jelentőséggel.

E. A. Loria már 1960-ban [6] beszámolt arról, hogy üzemi körülmények között a nem rozsdásodó acél kéntelenítésekor lényegesen kevesebb kéntartalom érhető el a $CaO-Al_2O_3$ -salakkal, ha az acél csak krómot tartalmaz, nikkelt nem. A krómacélt – ugyanolyan körülmények között – 0,008% S-tartalomig, a krómnikkeles acélt azonban

csak 0,012–0,014% S-tartalomig sikerül kénteleníteni. A tapasztalat alapján hangsúlyozza, hogy a nikkel valószínűleg *valami módon befolyásolja* a kéntelenítés folyamatát. Azt is figyelembe veszi, hogy a nikkel növeli a vas oxigénaktivitását és ez csökkentheti a kéntelenítés sebességét.



4. ábra. A nikkel ötvözőelem hatása a vasban oldott kén aktivitási koefficiensére 1540 °C-on [4]



5. ábra. A nikkeltartalom hatása a vasban oldott karbon (1), oxigén (2) és kén (3) aktivitására [7]

Szamarin 1962-ben a vas–nikkel olvadákok tulajdonságainak vizsgálata kapcsán kapott eredményekről számol be. [7]. Az 5. ábrán megrajzolt diagramján bemutatja, hogy a nikkeltartalom függvényében hogyan változott az oxigénnek (2), karbonnak (1) és a kénnek (3) az aktivitása. A diagramvonalak lefutásából (3) az olvasható le, hogy 1600 °C-on *a nikkel jelentősen csökkenti* a vasban oldott kén aktivitását.

Prabhala 1964-ben [8] írt a nem rozsdásodó acélok gyártási problémájáról. Munkájának tekintélyes részét fordította a kéntelenítési folyamatok vizsgálatára. Azt tapasztalta, hogy a Ni-tartalom növekedésével rosszabbodott a kéntelenedés mértéke, noha az egyéb tényezők (hőmérséklet, salak, oxigéntartalom) nem változtak. Ez megegyezett Loria tapasztalataival. Prabhala laboratóriumi méréseinek eredményei felkeltették az osztravai Bányászati Főiskola szakembereinek érdeklődését és további vizsgálatokkal ellenőrizték a nikkel hatását.

Bužek és Prabhala meg 1964-ben megvizsgálták [9], hogy a nem rozsdásodó acélok nehezebb kéntelenítése vajon nem annak a következménye-e, hogy a Fe–S-rendszer oldattípusa a nikkel hozzáadásával megváltozik. Azt tapasztalták, hogy nem, mert a *Ni-tartalom növekedése nem változtatta meg* az oldat típusát.

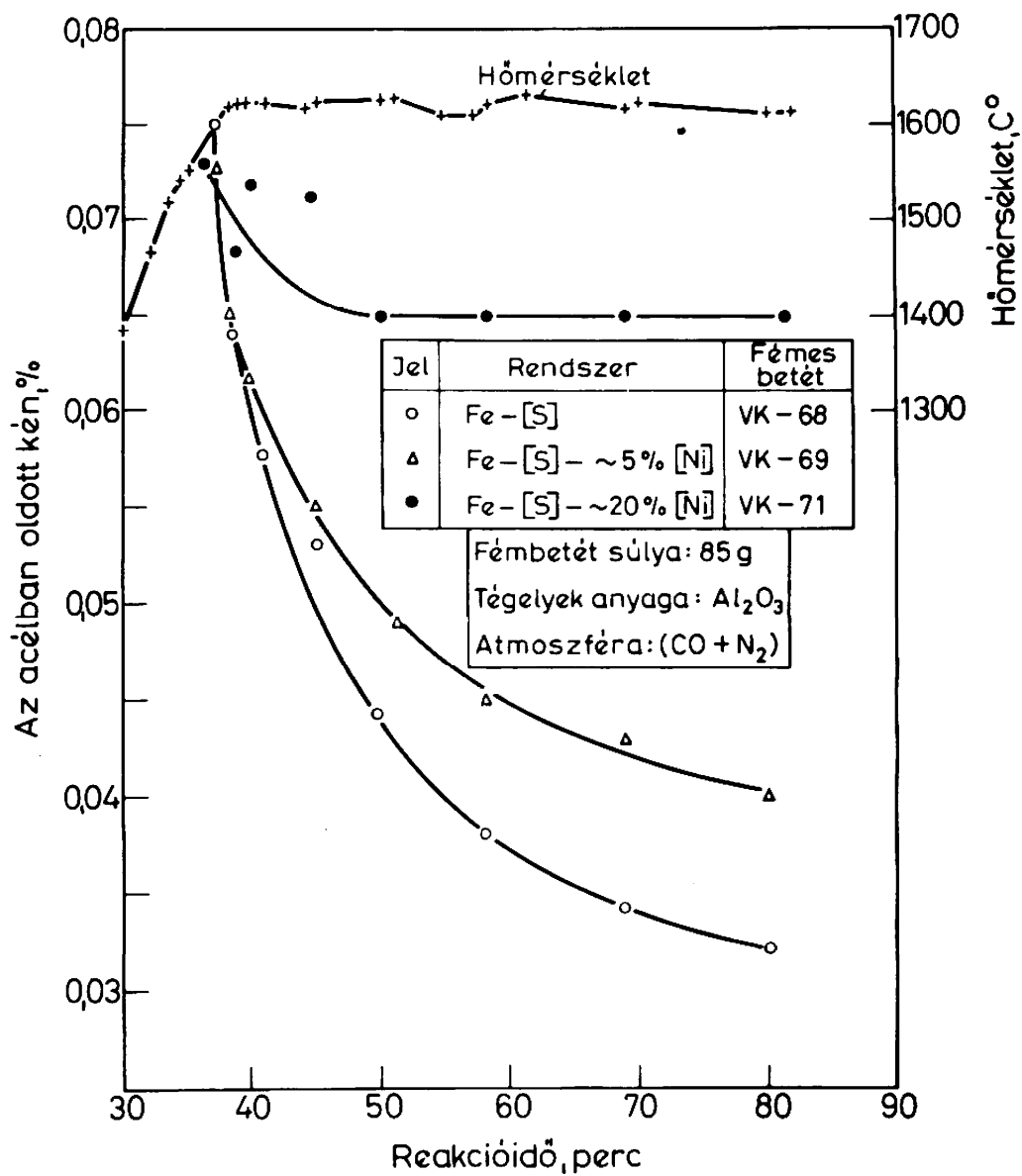
A további vizsgálatokról 1965-ben számoltak be [10]. Laboratóriumi kísérletekkel igyekeztek tisztázni azt az ellentmondást, hogy amíg Cordier és Chipman megállapítása szerint a Ni nincs hatással a kén aktivitására, tehát a Ni-tartalom nem befolyásolhatja a kéntelenítést, addig Loria és Prabhala kísérlete azt bizonyította, hogy *a nikkeles* nem rozsdásodó acél kéntelenítése *lényegesen nehezebben megy végbe*, mint a nikkellel nem ötvözött acél kéntelenítése.

CaO–Al₂O₃-salak alatt nikkelfmentes, 5% Ni-tartalmú, majd 20% Ni-tartalmú fémeket olvasztottak meg, és az adagokhoz azonos arányban adagoltak ként. A kísérletek eredményét a 6. ábra mutatja be. Ebből levonható az a következtetés, hogy a Ni-tartalom növekedésével 1600 °C-on romlott a kéntelenítési határfok. Kezdetben úgy vélték, hogy a kéntelenítés menetét az akadályozza, hogy a Ni-tartalom növekedésével nő a fém oxigénoldó képessége, hiszen 1600 °C-on a fémnikkel négyszer annyi oxigént old, mint a fémvas. De ezt a magyarázatot megcáfolták az elemzési eredmények, amelyek tisztázták, hogy nem az oldott oxigénben mutatkozó különbség a kéntelenítési probléma oka.

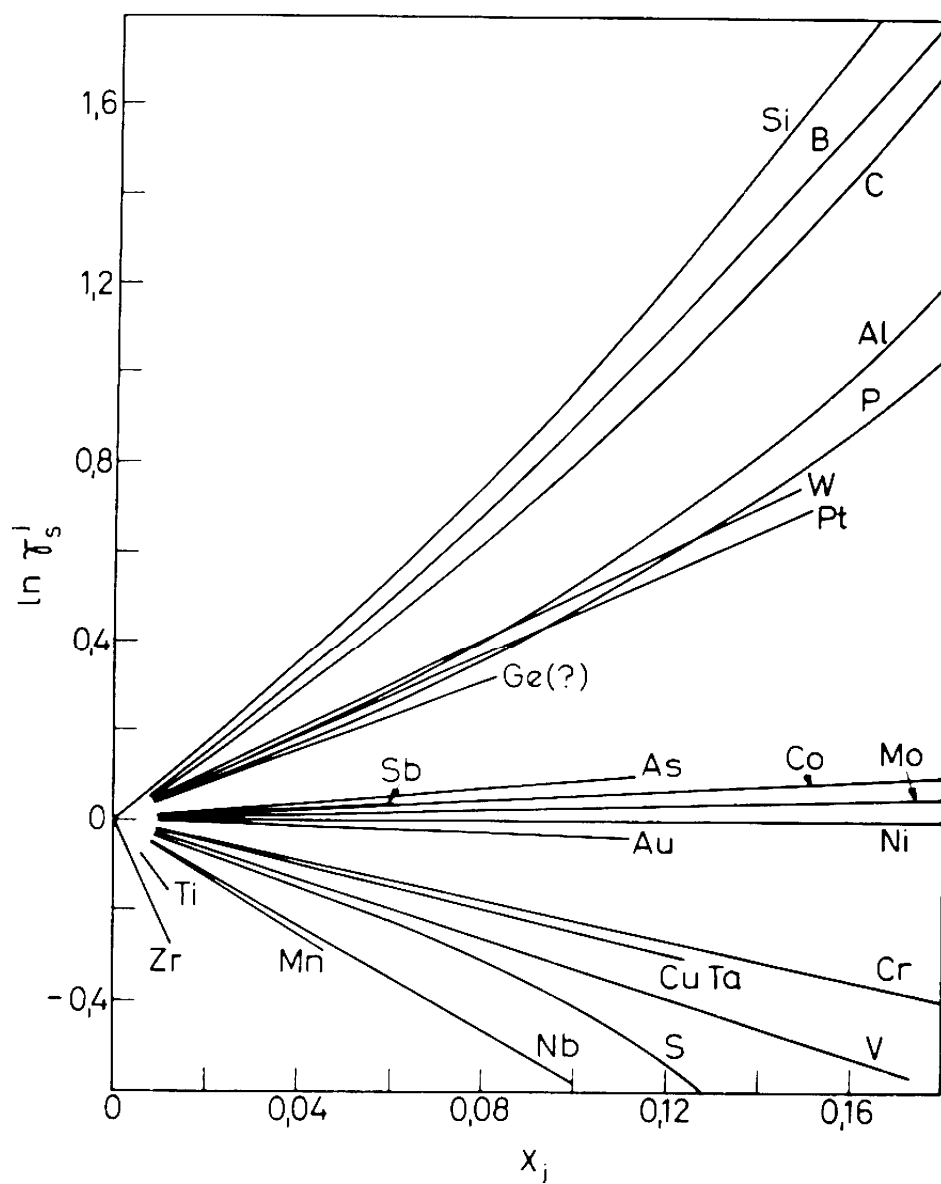
A kutatók a jelenségre nem tudnak egyértelmű választ adni, de kiemelik, hogy Loria tapasztalata az övékkel azonos és lehetséges, hogy Cordier és Chipman állításaival [1] szemben Alcock és Cheng megállapításai [4] jobban megfelelnek a valóságnak. Konklúzióként megállapítják, hogy „A nikkel – legalábbis 20%-ig – egyértelműen *lassítja* a vas kéntelenítésének folyamatát, ha a kéntelenítést CaO–Al₂O₃-salakkal végzik. Az eredmények a *Ni negatív termodinamikai hatását bizonyítják, ellentétben az irodalmi adatokkal*. Ezért a Ni-nek a kén aktivitására gyakorolt hatását további kísérletekkel kell tisztázni”.

Shiro Ban-ya és J. Chipman három részben tették közzé a kén aktivitására és a kénaktivitást befolyásoló ötvözőelemek hatására kapott eredményeiket. Az első rész [11] a Fe–S-rendszerrel, a második rész [12] a háromalkotós Fe–S–M-rendszerekkel, a harmadik rész [13] pedig a többalkotós rendszerekkel foglalkozik.

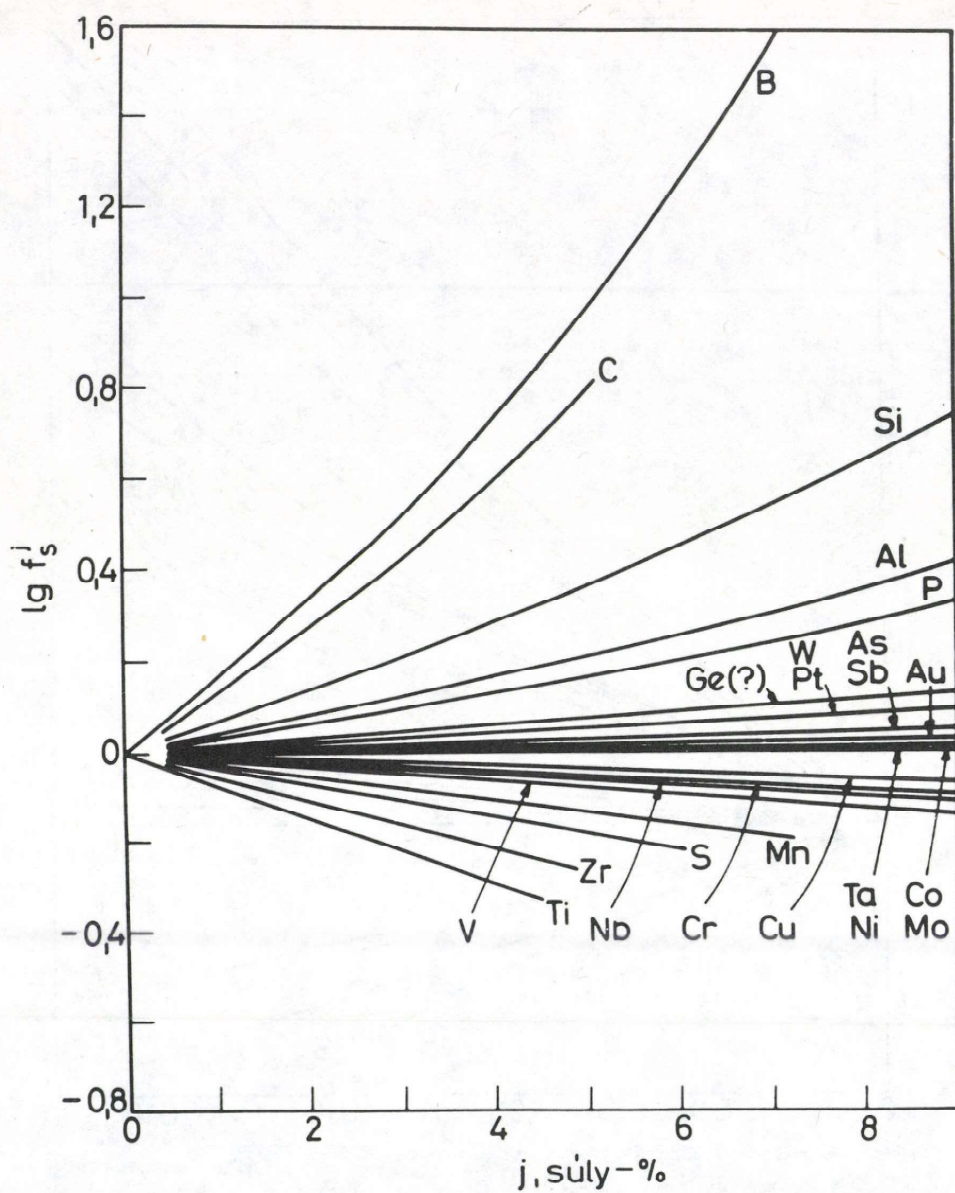
A 7. és 8. ábra a háromalkotós rendszerekkel végzett kísérleteik eredményeit [10] tünteti fel. A 7. ábra az ötvözőelemek moltörtjének függvényében mutatja be a $\ln \gamma_S^j$ értékek változását, a 8. ábra pedig az ötvözőelemek súlyszázalékos koncentrációjának függvényében a $\lg f_S^j$ értékek alakulását.



6. ábra. Különböző nikkeltartalom hatása az acél kéntelenítésére
 $CaO-Al_2O_3$ -salakok esetén [10]



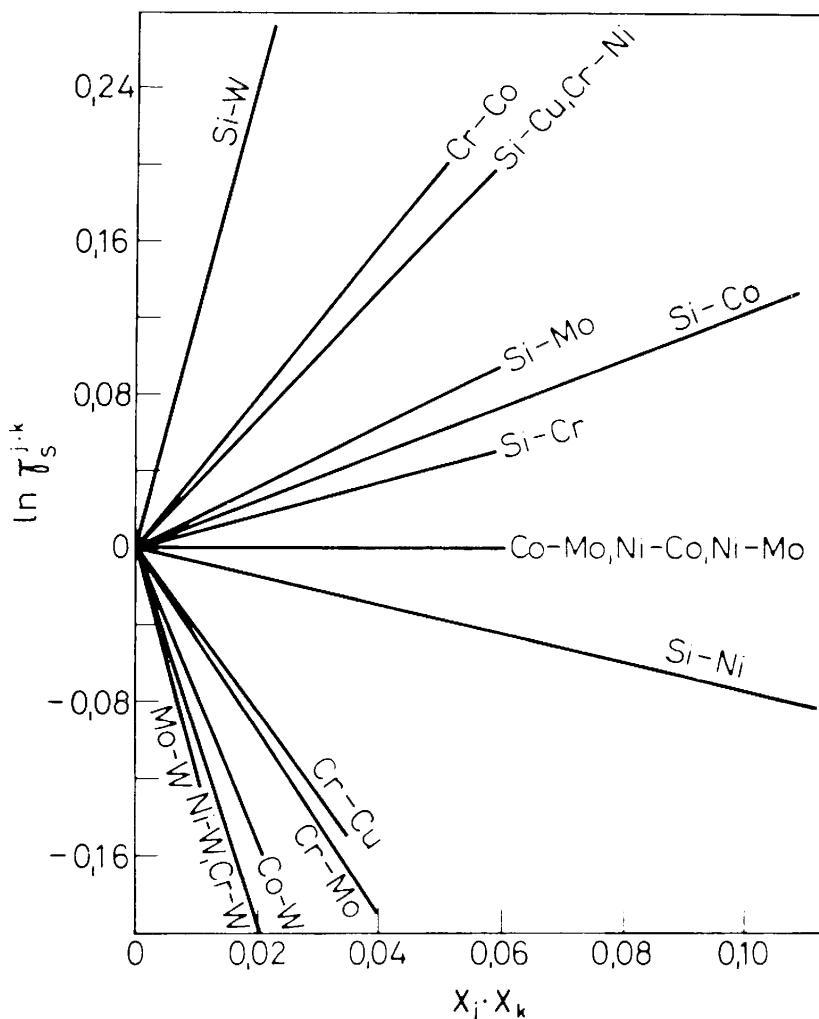
7. ábra. Az ötvözőelemek hatása a kén aktivitási koefficiensére, móltörtben kifejezve 1550 °C-on [12]



8. ábra. Az ötvözőelemek hatása a kén aktivitási koefficiensére
súlyszázalékban kifejezve 1550°C -on [12]

Mindkét diagramból azt olvashatjuk le, hogy a *nikkel gyakorlatilag nem befolyásolja* a kén aktivitását. Sőt a függvénygörbék helyzetéből egyértelműen azt állapíthatjuk meg, hogy valamennyi ötvözőelem közül éppen a *nikkelnek van a legkisebb hatása a kén aktivitási együtthatójának a változására*.

A 9. ábra a kétalkotós rendszerekkel kapott vizsgálati eredményeket [13] összegezi. Ebben a diagramban a Cr–Ni-es vas kénaktivitási együtthatója pozitív, a Si–Ni-es, valamint a Ni–W-os vasé pedig negatív irányban tér el. A Ni–Co, és a Ni–Mo ötvöztetésű rendszerek aktivitási együtthatóinak logaritmususa gyakorlatilag zérus.



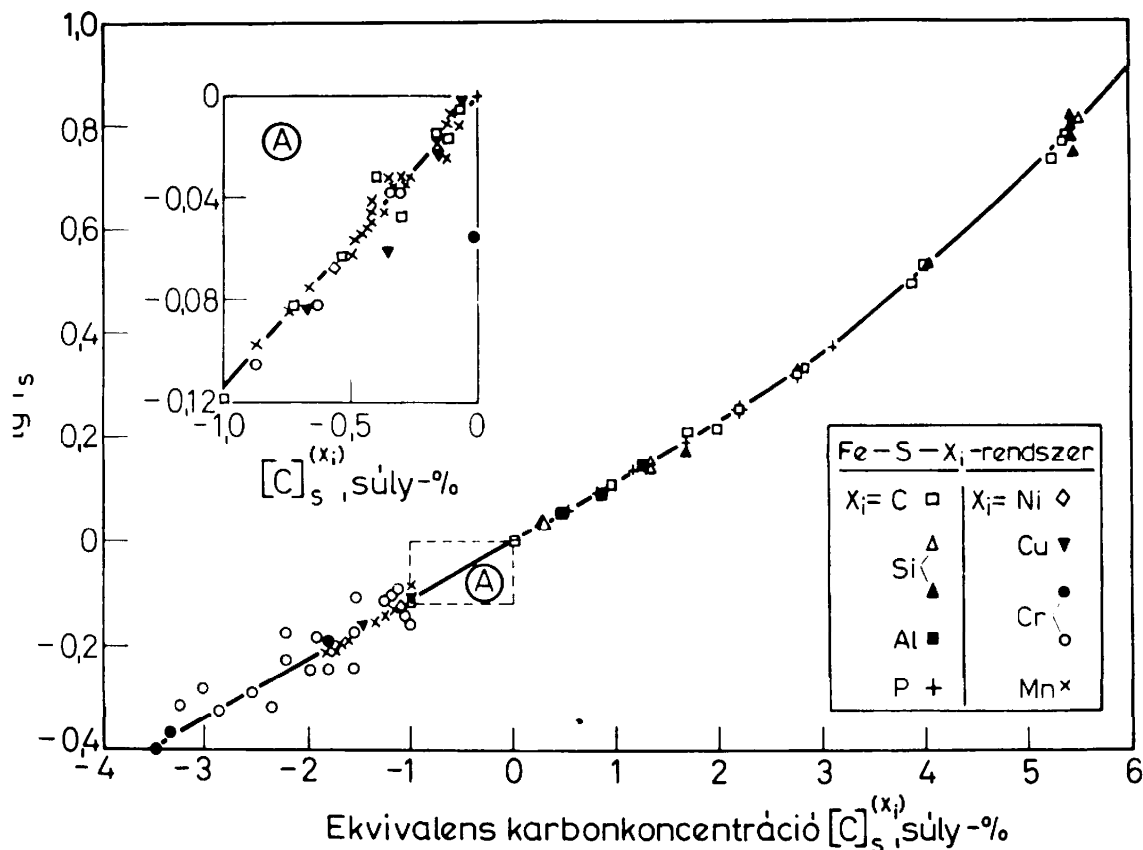
9. ábra. Kétalkotós rendszerek kénaktivitási koefficiensei logaritmusának értékei móltörtben kifejezve [13]

A 7., 8. és 9. ábrák diagramvonalainak összevetéséből a Cr–Ni-es acélokra azt a következtetést vonhatjuk le, hogy amíg a *króm egymagában csökkenti a vasban oldott kén aktivitását, addig a Cr és Ni együttesen már jelentősen növelik azt*, tehát javítják a kén eltávolításának termodinamikai feltételeit.

E. Schürmann és H. D. Kunze 1967-ben a vasdús kétalkotós és többalkotós ötvözetek 1600 °C-on mérhető kénaktivitásáról adnak irodalmi összefoglalót, kiegészítve saját méréseik eredményeivel [14]. A nikkel és a kén egymásra hatásával kapcsolatban érdekes a kénaktivitás és az ekvivalens karbonkoncentráció közötti összefüggést bemutató diagramjuk, amit a 10. ábrán láthatunk. Az abszcisszán az ekvivalens karbonkoncentráció szerepel, amit a (2) képlet fejez ki.

$$[C_S]^{(X_i)} = \left(\frac{\%[C]}{\%[X_i]} \right)_{\lg f_S(X_i)} = \text{konst} \quad (2)$$

Az abszcisszán tehát azt a százalékban kifejezett karbonkoncentrációt tüntetik fel, amellyel ekvivalens hatása az 1%-nyi ötvözőelem. Az ekvivalens hatás a kénaktivásra értendő. 1%-nyi ötvözőelem tehát a kénaktivitást olyan mértékben befolyásolja, mint a hozzá tartozó és az abszcisszáról leolvasható karbonkoncentráció. A diagramból az tűnik ki, hogy a Cr, Mn és a Ni a negatív karbonkoncentráció területébe viszi az egyenértékű karbonkoncentrációt. Ez nyilvánvalóan azt jelenti, hogy a Cr, C, Mn és a Ni csökkentik a kén aktivitását.



10. ábra. A kénaktivitási együttható logaritmusának Fe-S-X_i rendszerben, ekvivalens karbonkoncentráció függvényében ábrázolva, súlyszázalékban kifejezve [14]

Benda, Pětros és Bužek [15] $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ -salakkal az $1600-1620^\circ\text{C}$ -on folyó kéntelenítés kinetikáját és termodinamikáját tanulmányozva, az

$$e_S^{\text{Ni}} = \frac{\partial \lg f_S^{\text{Ni}}}{\partial [\% \text{Ni}]} \quad (3)$$

kölcsönhatás-tényezőre negatív értékeket kaptak és úgy találták, hogy az érték számszerűsége a Ni-tartalomtól függ:

$$\begin{aligned} e_S^{\text{Ni}} &= -0,0007, & 10\% \text{ Ni-tartalomnál} \\ e_S^{\text{Ni}} &= -0,0002, & 3\% \text{ Ni-tartalomnál} \end{aligned} \quad (4)$$

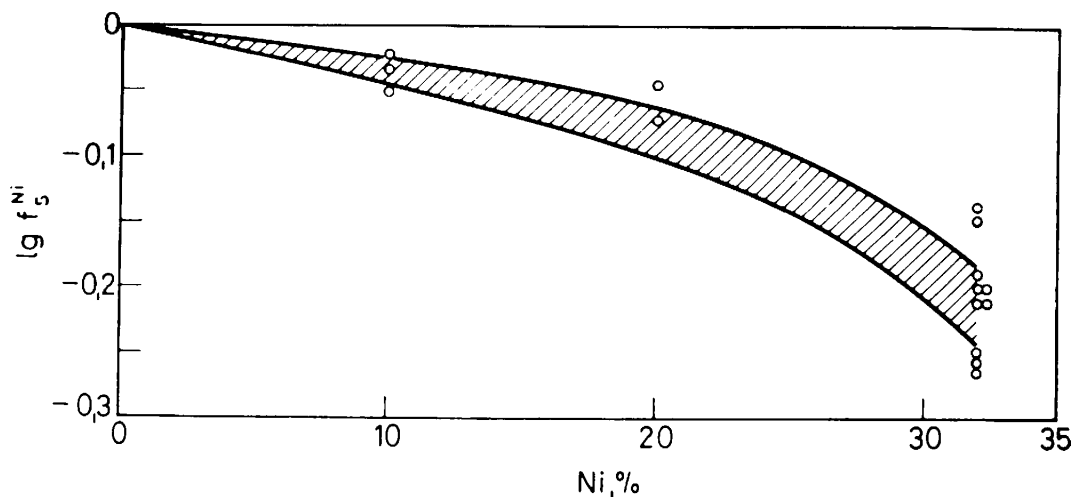
Chmelär, Bužek, Hliněny [16] a $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{S}$ -rendszer $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -salak alatt elektrosalakos átolvasztó kemencében olvasztották meg. A kénnek a salak és a fém közötti egyensúlyi megoszlását vizsgálták. 15 kísérleti adagon végeztek méréseket, és megállapították, hogy a nikkelt *minden kétséget kizáróan csökkenti a vasban oldott kén aktivitását*. A 11. ábra összegezi méréseik eredményeit. 20% Ni-tartalomig a csökkenés egyeneses és

$$e_S^{\text{Ni}} = -0,003 \quad (5)$$

értékkel lehet számolni. 20 . . . 32% Ni-tartalom intervallumban

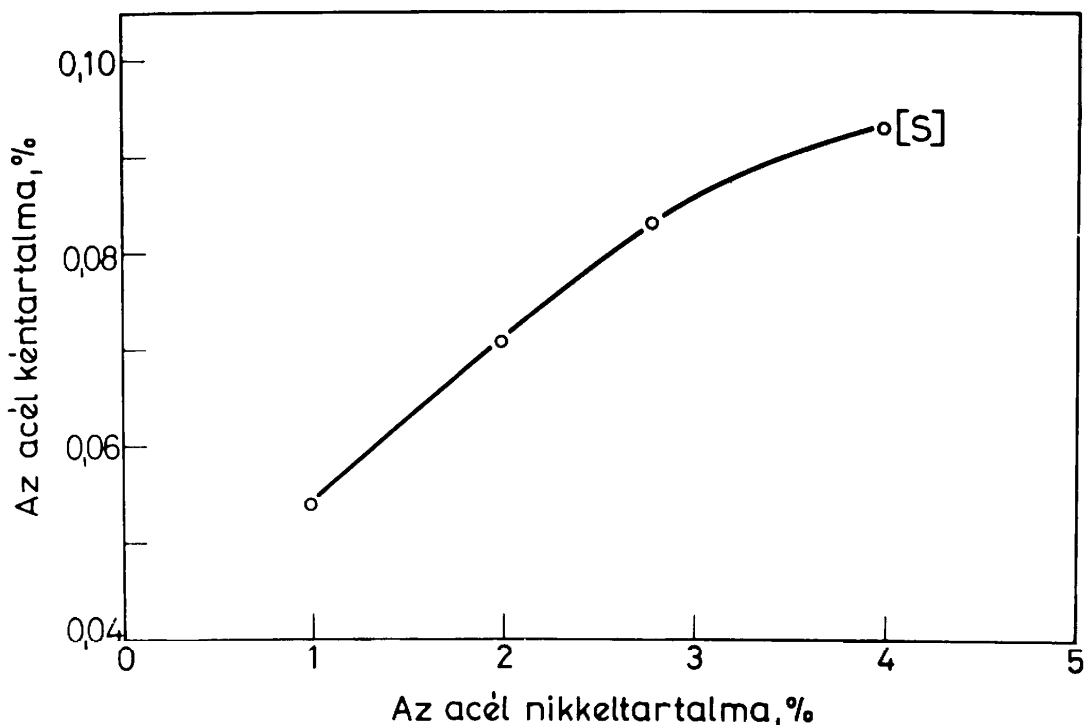
$$e_S^{\text{Ni}} = -0,006 \quad (6)$$

Ha a kölcsönhatás-tényezőknek ez utóbbi értékeit összehasonlítjuk az előbb hivatkozott közlemény [15] kölcsönhatás-tényezőinek értékeivel, akkor a számszerűségben tapasztalhatunk ugyan eltérést, de a nikkelt *a kénaktivitást csökkentő* hatása mindkettőből egyértelműen kitűnik.



11. ábra. A vasban oldott kén aktivitási koefficiense logaritmusának változása a nikkelt függvényében 0–32% nikkeltartalomig [16]

A miskolci NME Vaskohászati Tanszékének vezetőjével, dr. Simon Sándor professzorral és munkatársaival végzett kutatásaink és az LKM-ben végzett üzemi kísérleteink alapján 1970-ben arra a következtetésre jutottunk, hogy a *nikkel negatívan befolyásolja* az acél salakkal való kéntelenítésének reakcióját (12. ábra), az acélból történő kénoxidáció folyamatát és elősegíti az acélban a kén-dioxid tartalmú gázfázisból történő kénfelvételt. Az eddig ismert termodinamikai adatok és összefüggések ezt a káros hatást számításaink szerint viszont nem támasztották alá egyértelműen. Ezért az acél nikkeltartalmának befolyását a kéntelenítésre esetleg más tényezőkre kell visszavezetni. Feltételezésünk szerint a Ni vagy csökkenti a kén aktivitását, vagy a kéntelenítési reakciók mechanizmusát változtatja meg [17].



12. ábra. Az acélban visszamaradt kén mennyiségének változása az acél nikkeltartalmának függvényében [17]

Következtetések levonása

a) Chipman és társai az 1955. évi vizsgálatok alapján azt tapasztalták, hogy a nikkel számottevően *nem változtatta meg* a vasban oldott kén aktivitását. Ezt későbbi, 1968. évi vizsgálataikkal is megerősítették.

b) Alcock és munkatársai (1958) azt tapasztalták, hogy a *nikkel csökkenti* a vasban oldott kén aktivitását és ebből többen levonták azt a következtetést is, hogy ez nehezíti a nikkeltartalmú acélok kéntelenítését.

c) Ha statisztikailag értékelnénk, akkor kimutathatnánk, hogy *több van azon az állásponton, hogy a nikkel csökkenti a kén aktivitását*, mert a gyakorlati tapasztalat is ezt látszik igazolni. Ebben a tekintetben legmesszebb az Osztravai Bányászati Főiskola munkatársai jutottak, akik tekintélyes számú kísérleti adatok értékelése alapján számadatokat is közölnek a nikkelnek a kénaktivitás koefficiensére gyakorolt hatásáról. (1965)

d) Figyelemre méltó Szamarin (1967) diagramja is, aki nagyon határozottan utal arra, hogy a *nikkel csökkenti a kénaktivitást*, ami a gyakorlatban úgy jelentkezik, hogy a nikkel akadályozza az acélfürdő kéntartalmának csökkentését, azaz a kéntelenítést.

e) Óvakodva attól, hogy a kutatók megállapításait a szakirodalomban és a nemzetközi metallurgiai szakkörökben kivított tekintélyük alapján fogadnánk el vagy vetnénk el, a hazai tapasztalat is [17] inkább az Alcock–Schürmann–Szamarin-féle diagramok helyességét igazolja. Konkrétan azt, hogy a *nikkeltartalom növekedésével csökken a vasban oldott kén aktivitása* és ez jelentős szerepet játszhat a nikkeles acélok kéntelenítésekor.

Talán meglepő, hogy a hazai szakirodalom e fontos termodinamikai és metallurgiai kérdéssel, vagyis a nikkelnek a kénaktivitásra és kéntelenítésre gyakorolt hatásával ez ideig még nem foglalkozott. Ennek oka elsősorban valószínű az, hogy a hazai acélgyártói gyakorlat – alkalmazkodva a szabványban megengedett kéntartalom határokhoz – elsősorban arra törekedett, hogy az acél kéntartalmát szabványos mértékűre csökkentse. Az elmúlt évtizedben azonban világszerte sok olyan tapasztalatra tettek szert, hogy bizonyos szerkezeti acélokban a lehető legkisebb értéken kell tartani a szennyezőket, köztük a kén is, mert sok hasznos tulajdonságot (többek között a ridegtöréssel szembeni ellenállást) jelentősen csökkentenek.

A kis kéntartalomra (0,015–0,01%) való törekvés kapcsán találkoztak a kutatók első ízben a nikkelnek az acél kéntelenítést befolyásoló hatásával. A nikkelnek és a kénnek valamilyen kapcsolatára korábban csak a nikkeles acélok rosszabb megalakíthatósága, valamint a nikkeles acéloknak a kéntartalmú gázokban magasabb hőmérsékleten jelentkező gyorsabb korróziója hívta fel a figyelmet. A nikkelnek és a kénnek a metallurgiai olvadékokban tapasztalható kölcsönhatása csak az elmúlt évtizedben kapott nagyobb jelentőséget. Ezért vált fontos fizikai–kémiai és metallurgiai szükségletté a Ni hatásának vizsgálata a kén aktivitására.

FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Cordier J. A.–Chipman J.: Journal of Metals Trans. AIME. 1955. p. 905–907.
2. Sherman C. W.–Elvander H. I.–Chipman J.: Trans. TMS–AIME. 1950. vol. 188. p. 334–40.
3. Alcock C. B.–Richardson F. D.: Acta Metallurgica. 1958. vol. 6. p. 385–395.
4. Alcock C. B.–Cheng L. L.: Journal of The Iron and Steel Institute 1960. jul. pl. 169–173.
5. Leitner H.–Plöckinger E.: Die Edeltahlerzeugung. Springer Verlag. Wien–New York 1965. p. 228.
6. Lória E. A.: Elektric furnace proceedings, AIME. 1960. p. 202.
7. Samarin A. M.: Journal of The Iron and Steel Institute 1962. febr. p. 95–101.
8. Prabhala K. S.: Kandidátská dizertacni práce. 1964.
9. Bůžek Z.–Prabhala K. S.: Sbornik vedeckych prací Vysoké školy báňské v Ostrave Rocnik XI, rok 1965, cislo 3, rada hutnická, clánek 213.
10. Prabhala K. S.–Bůžek Z.–Benda M.: Sbornik vedeckych prací Vysoké školy báňské v Ostrave Rocnik XI, rok 1965, cislo 3, rada hutnická, clánek 212.
11. Shiro Ban-ya–Chipman J.: Transaktions of The Metallurgical Society of AIME. vol. 242. 1968. may. p. 940–46.
12. Shiro Ban-ya–Chipman J.: Transaktions of The Metallurgical Society of AIME. vol. 245. 1969. january p. 133–143.
13. Shiro Ban-ya–Chipman J.: Transaktions of The Metallurgical Society of AIME. vol. 245. 1969. february p. 391–96.
14. Schürmann E.–Kunze H. D.: Archiv für das Eisenhüttenwesen 38. Jahrgang, 1967. oktober 10. Heft. p. 767–72.
15. Benda M.–Pétros J.–Bůžek Z.: Sbornik vedeckych prací Vysoké školy báňské v Ostrave Rocnik XIV, rok, 1968. cislo 3, rada hutnická, clánek 451.

16. Chmélár I.—Bůžek Z.—Hliněný J.: Sborník vedeckých prací Vysoké školy báňské v Ostrave Rocnik XIV. rok 1968, číslo 3, rada hutnická, clánek 451.
17. Szűcs László: Az acélfürdőben oldott nikkkel kéntelenítésre gyakorolt hatásának fizikai-kémiai vizsgálata. Kandidátusi értekezés, 1971. Miskolc.

Термодинамический и металлургический анализ влияния никеля на активность серы, входящей в состав стали

Д-р Ласло Сюч

Вопрос влияния никеля на активность серы в случае никелевых сталей в металлургической литературе не решен единогласно и в наши дни. Большинство исследователей, по мнению автора статьи, противоречиво высказывается по вопросу о влиянии никеля. Многие исследователи считают, что никель уменьшает активность серы. Как показали исследования автора никель отрицательно влияет не только на реакцию обессеривания стали, но и на процесс оксидации серы из стали и содействует тому, что сталь принимает серу из газовой среды, включающей сернистый газ.

Трудности обессеривания никелевых сталей, возможно, могут объясняться ещё и другими факторами. Возможно и то, что присутствие никеля изменяет механизм реакций обессеривания сталей.

ON THE THERMODYNAMIC AND METALLURGICAL EXAMINATION OF THE ACTION OF NICKEL, THE ACTIVITY OF SULPHUR DISSOLVED IN IRON

BY LÁSZLÓ SZÜCS

Special literature on metallurgy has not yet decided unanimously the question of the influence of nickel on the activity of sulphur in the case of nickel steel. The opinions of the majority of research workers on the action of nickel — as it has been pointed out in the present article — are contradictory. Many of them are of the opinion that nickel diminishes the activity of sulphur. The research of the author has proved that nickel exerts a negative influence on the reaction of the desulphurization of steel as well as on the process of the oxidization of sulphur from steel and favours the absorption of sulphur by steel from gas-phase containing sulphur-dioxide.

The difficulty of the desulphurization of steel containing nickel, however, may be due to some other factors. The mechanism of the reaction of the desulphurization may be changed by the presence of nickel as well.